Beiträge

zur

Kenntniss der Chinone

und

verwandter Körper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Friedrich Kehrmann

aus Coblenz (Rheinpreussen).

Berlin 1887.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0095

Beiträge

zur

Kenntniss der Chinone

und

verwandter Körper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

Friedrich Kehrmann

aus Coblenz (Rheinpreussen).

Berlin 1887.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstrasse 45/46.

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft« veröffentlicht und zwar:

I. Jahrgang XX, Heft 3, eine Mittheilung unter dem Titel: »Zur Kenntniss der secundären und tertiären Chinone.«

II. Jahrgang XX, Heft 4: »Ueber Chinondioxim und Dinitrosobenzol.«

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen geschätzten Lehrern, Herrn Professor Piccard für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Dr. Nietzki für den mir während meiner Studien gegebenen bewährten Rath, hierdurch meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

I. Theil.

Ueber Azinderivate der secundären und tertiären Chinone der Benzolreihe.

Im Jahre 1885 erschien in den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft«[1]) die bahnbrechende Untersuchung von R. Nietzki und Th. Benckiser über die Beziehungen der von ihnen aus der Nitranilsäure, dem symmetrischen Paradinitrodioxychinon[2 u. 3]), dargestellten Benzolderivate und besonders des Hexaoxybenzols $C_6(OH)_6$ zur Krokonsäure und Rhodizonsäure. Diese Körper waren z. Th. schon von Gmelin[4]) aus dem Einwirkungsproducte des Kohlenoxydes auf metallisches Kalium, dem sogen. Kohlenoxydkalium dargestellt und untersucht worden.

Später haben noch verschiedene Forscher, wie Liebig[5]), Heller, Werner, Will und besonders Lerch[6]) die aus dem Kohlenoxydkalium erhältlichen Körper in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen, ohne jedoch über ihre Natur und Constitution zu Vorstellungen zu gelangen, welche sich auf die Dauer als haltbar erwiesen hätten. Es ist vielmehr das wesentliche Verdienst beider obengenannten Forscher, durch eine umfassende Untersuchung einerseits die Beziehungen dieser Körper zu einander vollkommen klargelegt zu haben, andererseits dieselben bestimmt als Benzolderivate und zwar als Chinonabkömmlinge erkannt zu haben. Insbesondere für die Krokonsäure und ihre Derivate ist es ihnen gelungen nachzuweisen, dass denselben ein aus 5 Kohlenstoffatomen bestehender geschlossener Ring zu Grunde liegt. Es muss dies geschlossen werden »erstens aus der glatten Bildung eines Pentoxims von der Formel

---

[1]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XVIII, Heft 4.

[2]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XIX, 2398.

[3]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XIX, 2727.

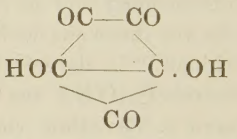
[4]) Poggendorff's Annalen 4, 35.

[5]) Annalen der Chemie 11, 182 und Poggendorff's Annalen 33, 90.

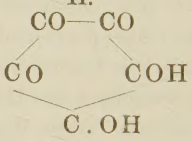
[6]) Sitzungsberichte der kaiserl. königl. Akademie der Wissenschaften, math.-naturw. Classe 25, 2. Abth. und ferner Annalen der Chemie 124, 20.

$C_5(N.O.H)_5$ [1]) durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Leuconsäure, welche demnach nur als Pentaketopentamethylen C_5O_5 aufgefasst werden kann, sodann aus der leichten Entstehung von Azinkörpern [2]) bei der Einwirkung von Orthodiaminen, welche zu dem Resultate führte, dass die Krokonsäure 3, die Leuconsäure 5 Ketongruppen enthält. Die Krokonsäure enthält ferner 2 Hydroxylgruppen und ist eine starke zweibasische Säure, während der sogen. Leuconsäure kein saurer Charakter mehr zukommt. Beide Körper stehen zu einander in der Beziehung des Hydrochinons zum Chinon. Durch diese Untersuchungen ist nun die Formel der Leuconsäure eindeutig bestimmt, während es für die Krokonsäure einstweilen noch unentschieden bleibt, ob ihre Hydroxyle und damit auch die Ketongruppen in der benachbarten oder nicht benachbarten Stellung sich befinden, wie es folgende Structurformeln verdeutlichen:

I.



II.



Es ist dies eine Frage, deren Entscheidung weiteren Untersuchungen vorzubehalten ist, welche im hiesigen Laboratorium von verschiedenen Seiten bereits begonnen worden sind.

Auf die Veranlassung von Hrn. Dr. Nietzki habe ich nun versucht, einen, dem im Vorhergehenden erwähnten, ähnlichen Beweis für die Constitution der aus dem Hexaoxybenzol erhaltenen Benzolderivate und zwar im Besondern des Tetraoxychinons [3]), der Rhodizonsäure [3]) und des Trichinoyls [3]) beizubringen. Die zu diesem Zwecke in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Nietzki ausgeführten Versuche bilden den Gegenstand des ersten Theiles der folgenden Mittheilungen.

Darstellung von Nitranilsäure und Rhodizonsäure.

Um uns zunächst das für die im Folgenden beschriebenen Versuche nöthige Ausgangsmaterial leicht in grösserer Menge beschaffen zu können, suchten wir die Darstellungsmethoden dieser beiden Körper möglichst zu vervollkommnen. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, dass bei der Bereitung der nitranilsauren Alkalien viel Zeit gespart und auch etwas bessere Ausbeuten erzielt wurden, wenn die wie früher angegeben [4]) hergestellte auf zerkleinertes Eis ge-

[1]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XIX, 303.

[2]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XIX, 775 und folgende Seiten.

[3]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XVIII, 4, Heft 4 und »Th. Benckiser, Inaugural-Dissertation, Basel 1885.

[4]) Th. Benckiser, Inaugural-Dissertation, Basel 1885.

gossene schwefelsaure Lösung der Nitranilsäure nicht abfiltrirt, sondern direct portionenweise in eine kalte concentrirte Lösung einer zur Uebersättigung ausreichenden Menge von Na_2CO_3 gegossen wurde. Es fällt sodann das Natriumsalz quantitativ in gelben Blättchen aus. Die Mutterlauge wird nach dem Absitzen abgegossen, das ausgeschiedene schwefelsaure Natrium mit etwas lauwarmem Wasser zur Lösung gebracht und der zurückbleibende Krystallbrei mit kaltem Wasser abgewaschen. Das so erhaltene Salz ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ferner ist es uns gelungen, die Darstellung des rhodizonsauren Natriums[1]), dessen wir hauptsächlich zu unseren Versuchen benöthigten, dadurch bedeutend zu vervollkommnen, dass wir das Trichinoyl nicht, wie loc. cit. angegeben, mit wässriger Schwefligsäure erwärmten, wobei günstigen Falls 20—25 pCt. der Theorie erhalten wurden, sondern dasselbe in einer hinreichenden Menge vollkommen gesättigter wässriger Schwefligsäure suspendirt, in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden stehen liessen, wobei sich das Trichinoyl fast ohne Gasentwicklung vollkommen löst. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit einer concentrirten Lösung von Na_2CO_3 neutralisirt und zur Krystallisation 12 Stunden hingestellt. Das rhodizonsaure Natrium schied sich dabei als prachtvoll metallgrün glänzendes Krystallpulver fast quantitativ aus. Es wurde abfiltrirt, und zuerst mit verdünntem, dann mit absolutem Alkohol abgewaschen. Die Ausbeute betrug 70—80 pCt. der Theorie. Schliesslich haben wir es noch vortheilhaft gefunden, bei der Darstellung des Trichinoyls[2]) 5 Theile Salpetersäure anzuwenden und nach beendigtem Eintragen und Zufügen des gleichen Volumens Wasser 12 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen zu lassen, wobei wir bis zu 100% des angewandten salzsauren Diamidotetraoxybenzols erhielten. Auch wird hierbei die Entstehung eines weissen, dem Trichinoyl zum Verwechseln ähnlichen Körpers, welcher beim Behandeln mit Schwefligsäure ungelöst bleibt, fast ganz vermieden. Da dieser Körper beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure glatt zu Diamidotetraoxybenzol reducirt wurde, andererseits aus dem Diimidodioxychinon[2]) durch vorsichtige Oxydation entsteht, so kann derselbe nur das dem Trichinoyl entsprechende Dichinoyldiimid von der Formel $C_6O_4(NH)_2$ sein.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon, Rhodizonsäure und Trichinoyl.

Wir untersuchten nun zunächst die Einwirkung des Hydroxylamins auf Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon, Rhodizonsäure und Trichinoyl. Hexaoxybenzol wurde beim Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin

[1]) Th. Benckiser, Inaugural-Dissertation, Basel 1885.
[2]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XVI, 2095.

lediglich zu Tetraoxychinon oxydirt, welches nicht weiter reagirt. Eine saure Lösung von rhodizonsaurem Natrium wurde durch salzsaures Hydroxylamin allmählich braungelb gefärbt, ohne dass sich ein fester Körper abschied, während gleichzeitig ein intensiver Geruch nach Blausäure sich bemerklich machte, was auf einen Zerfall des Benzolkerns schliessen lässt. Auch liess sich aus der entstandenen Lösung kein krystallisirbarer Körper erhalten. In ähnlicher Weise reagirt Trichinoyl. Es gelingt also nicht in der Weise, wie es Nietzki und Benckiser[1]) bei der Krokonsäure und Leuconsäure beobachtet hatten, die Sauerstoffatome durch Oximidoreste zu ersetzen, und wir nahmen deshalb von der weitern Untersuchung in dieser Richtung Abstand.

Einwirkung von Orthodiamidotoluol auf die Chinone des Hexaoxybenzols.

Wesentlich interessanter gestalteten sich die Resultate der Einwirkung der Orthodiamine und zwar speciell des Orthodiamidotoluols [1 . 2 . 4 . CH_3 in 4] auf das Trichinoyl und die Rhodizonsäure.

Als wir Trichinoyl in fein gepulvertem Zustande mit einer wässrigen Lösung des Diaminsulfats[2]) in der Kälte behandelten, wirkten beide Körper sehr heftig auf einander ein. Das Trichinoyl zersetzte sich grösstentheils unter Kohlensäureentwicklung und wir erhielten nur ein zur weitern Untersuchung wenig einladendes Product. Im Wesentlichen gleich gestaltete sich das Resultat, als fein gepulvertes Trichinoyl in eine mit essigsaurem Natrium versetzte alkoholische Lösung von salzsaurem Orthodiamidotoluol in kleinen Portionen eingetragen wurde, indem auch hier in Folge zu heftiger Einwirkung und unter lebhaftem Aufschäumen durch entweichende Kohlensäure tiefgreifende Zersetzung eintrat. Da ich jedoch die Beobachtung machte, dass bei guter Kühlung die Einwirkung eine weit ruhigere ist, so kann ich diesen Versuch noch nicht als abgeschlossen betrachten.

Löst man ein Molekül rhodizonsaures Natrium in Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure und fügt eine wässrige Lösung von 1 Molekül Diaminsulfat[2]) unter Umrühren auf einmal hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv dunkelbraun und gesteht nach einigen Secunden zu einer gallertartigen Masse. Diese wurde abfiltrirt, nicht zu lange mit reinem Wasser ausgewaschen und abgepresst. So dargestellt löst sie sich in kochendem Wasser, in Alkohol und Eisessig leicht auf. Die alkoholische und die wässrige Lösung gelatinirten beim Erkalten, aber die Lösung in Eisessig schied schon beim Er-

[1]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XIX, 303.

[2]) Unter »Diaminsulfat« ist im Folgenden stets das Sulfat des Orthodiamidotoluols zu verstehen.

wärmen einen Theil der anfangs gelösten Verbindung in Gestalt hübscher brauner Nadeln ab, deren Menge sich beim Erkalten noch vermehrte. Noch zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, worin die Krystalle jetzt ziemlich schwer löslich waren, erwies sich die Verbindung als analysenrein.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{13}H_8N_2O_4$	Gefunden
C	60.93	60.50 pCt.
H	3.12	3.60 »
N	10.93	10.94 »

Dieses Resultat zeigte, dass in der Rhodizonsäure zunächst nur 2 Ketonsauerstoffatome durch den Toluylendiaminrest $\begin{matrix} \equiv N \\ \equiv N \end{matrix} > C_7H_6$ vertreten worden waren, dass also ein Monazin der Rhodizonsäure von der Formel $C_6 . O_2 . (O . H)_2 . (N_2C_7H_6)$ vorlag. Gemäss der von uns für die Azine vorgeschlagenen Nomenclatur[1]) würde der Körper als ein Dioxychinontolazin zu bezeichnen sein, wobei es einstweilen noch unentschieden bleibt, welches der 4 theoretisch möglichen Isomeren hier vorliegt. Es hängt diese Frage innig mit der nach dem Ort der Keton- und Hydroxylgruppen in der Rhodizonsäure zusammen, worüber es bis jetzt nicht möglich ist, zu entscheiden.

Der Körper löst sich als Hydroxylverbindung leicht in Lösungen der Carbonate und Hydroxyde der Alkalimetalle, und in Ammoniak mit schön veilchenblauer Farbe. Es ist jedoch nicht gelungen krystallisirbare Salze zu erhalten, der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften und vermag selbst mit starken Säuren keine Salze zu bilden. Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein schön krystallinisches violettrothes Reductionsproduct, welches noch nicht weiter untersucht wurde.

Wir versuchten nun auf analoge Weise auch die beiden letzten Ketongruppen der Rhodizonsäure durch den Tolazinrest zu ersetzen, indem wir unter übrigens gleichen Bedingungen 2 Moleküle Diamin in saurer Lösung auf 1 Molekül Rhodizonsäure einwirken liessen. Es zeigte sich jedoch, dass es auf diesem Wege nicht möglich war, den angestrebten Zweck zu erreichen, indem nur der oben beschriebene Körper gebildet wurde. Wurde dieser mit überschüssigem Diaminsalz in alkoholischer Lösung gekocht, so schien eine Einwirkung stattzufinden, jedoch konnten wir aus der resultirenden Lösung kein gut charakterisirtes Product isoliren.

Ganz anders verlief jedoch die Einwirkung, als wir die wässrige Lösung von rhodizonsaurem Natrium mit einer Lösung von Diaminsalz in Natriumacetat vermischten und mit Essigsäure schwach angesäuert sich selbst überliessen.

---

[1]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XX, 327.

Nach Verlauf von 24 Stunden hatte sich ein schwarzgrauer pulveriger Niederschlag abgeschieden. Derselbe wurde abfiltrirt und aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisiren versucht, was jedoch nicht gelang, theils in Folge zu grosser Leichtlöslichkeit, theils weil sich derselbe mit Luft in Berührung rasch oxydirte. Er löste sich leicht schon in verdünnten Säuren, Alkohol und Eisessig, nicht in Wasser, Aether und Chloroform. Wir mussten schliesslich von dem Versuche absehen, denselben in analysenreinen Zustand überzuführen.

Aufschluss über seine Natur lieferte uns jedoch sein später zu beschreibendes Oxydationsproduct mittelst verdünnter Salpetersäure, dessen Untersuchung ergab, dass hier sämmtliche Chinonsauerstoffatome der Rhodizonsäure ersetzt waren, jedoch in etwas anderer Weise, als wir erwartet hatten, worauf weiter unten näher eingegangen werden soll.

Das oben beschriebene Monazin der Rhodizonsäure enthält noch zwei Hydroxylgruppen und zeigt in Folge dessen deutlich saure Eigenschaften. Es schien uns daher von Interesse zu untersuchen, ob es vielleicht möglich sei, die beiden Hydroxyle unter Anwendung geeigneter Oxydationsmittel in eine Chinongruppe überzuführen und so zu einem Derivat des Trichinoyls von der Formel $C_6O_4 = (N_2C_7H_6)$ zu gelangen. Der Versuch zeigte nun, dass dies in der That leicht gelingt, wenn man Eisenchlorid oder verdünnte Salpetersäure als Oxydationsmittel zur Anwendung bringt. Rührt man das gallertartig ausgeschiedene Dioxychinontolazin mit nicht zu viel Wasser zu einem Brei an, und fügt tropfenweise, unter Umschütteln, gewöhnliche Salpetersäure oder Eisenchloridlösung hinzu, so beginnt bald eine Einwirkung, die Gallerte löst sich auf und unter Entwickelung von Stickoxydgas bei Anwendung der Salpetersäure scheiden sich feine gelbe Nadeln aus, welche schliesslich ein breiartiges Erstarren der Flüssigkeit zur Folge haben. Ist die Einwirkung beendet, so verdünnt man mit Wasser, wobei sich der gebildete Körper fast vollständig abscheidet. Die Krystalle werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser, worin sie fast unlöslich sind, ausgewaschen, und in gewöhnlicher Essigsäure unter Zusatz von ein paar Tropfen Salpetersäure und unter Erwärmen gelöst. Die filtrirte Lösung wird nun mit soviel Wasser vermischt, bis sich der Körper krystallinisch abzuscheiden beginnt, und 12 Stunden stehen gelassen.

Man erhält so schöne hellgelbe Nadeln des Körpers, welche analysenrein sind und sich beim Trocknen bei 100° nur wenig ändern.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2226 g ergaben 0.4425 Kohlensäure und 0.0765 Wasser.
II. 0.2325 » » 0.4602 » und 0.0824 »
III. 0.2330 » » 19.80 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande 741 mm und einer Temperatur von 11° C.

	Berechnet für $C_{13}H_6N_2O_4 + 2H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	53.78	54.20	53.97	—
H	3.44	3.82	3.93	—
N	9.65	—	—	9.87

Es hatte sich demnach die erwartete Verbindung gebildet. Die Krystalle enthalten jedoch zwei Moleküle Wasser, welches nicht ausgetrieben werden kann, ohne dass sich der Körper zersetzt. Die Anwesenheit von fest gebundenem Wasser hängt wohl zweifellos mit der Häufung der Kohlenoxydgruppen im Benzolkern zusammen, indem nach Nietzki und Benckiser[1]) das Trichinoyl und die Leuconsäure und wahrscheinlich auch die Rhodizonsäure sich ebenfalls nicht ohne Zersetzung entwässern lassen. Dieses Verhalten lässt sich nicht in Einklang bringen mit der Chinonformel von Gräbe[2]), wonach die Chinonsauerstoffatome nach Art der Superoxyde unter einander gebunden gedacht werden, während bei Annahme der Ketonformeln einfach die Ketongruppe hydratisirt wird und in die Gruppe $C=(OH)_2$ übergeht. Gemäss der loc. cit. in Vorschlag gebrachten Nomenclatur würde dieser Körper mit dem Namen »Dichinoyltolazin« zu bezeichnen sein und die Formel $C_6O_4(N_2C_7H_6) + 2H_2O$ erhalten. Das Dichinoyltolazin ist in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether fast unlöslich; in heissem Wasser löst es sich leicht, kann jedoch gleich dem gewöhnlichen Chinon daraus nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden. Durch Erwärmen mit wässriger Schwefligsäure wird es analog dem Trichinoyl in sein erstes Hydrochinon, das Dioxychinontolazin zurückverwandelt, welches sich in Form der erwähnten braunen Gallerte abscheidet. In Alkalien löst es sich unter Zersetzung.

Da das Dichinoyltolazin nur folgende Constitution haben kann:

$$(CO)_4(C_2N_2C_7H_6) + 2\,aqu = \begin{matrix} & CO & \\ CO & & C:N \\ & & \\ CO & & C:N \\ & CO & \end{matrix} C_7H_6 + 2\,aqu,$$

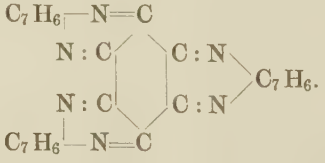
wobei es vorderhand gleichgültig ist, welche Kohlenoxydgruppen hydratisirt sind und ferner, ob man die Chinongruppen oder die Ketongruppen annehmen will, demnach also nothwendiger Weise vier benachbarte Kohlenoxydgruppen enthält, lag es nahe zu vermuthen,

[1]) Berichte d. D. Chem. Gesellsch. XVIII, Heft 4.

[2]) Zeitschr. für Chemie 1867, 39 und Annalen der Chemie 146, 1.

dass ihm die Fähigkeit zukommen würde, nochmals auf ein oder zwei Moleküle Orthodiamin zu reagiren.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt und gleichzeitig gezeigt, dass hier die Tendenz zur Azinbildung so gross ist, dass es nicht gelang, nur einen Toluylendiaminrest einzuführen, dass vielmehr die Reaction sofort weiter geht unter Bildung eines sauerstofffreien Körpers. Suspendirt man die gelben Krystalle des Dichinoyltolazins in einer wässrigen Lösung von Toluylendiaminsalz, so verwandeln sie sich bald in gelbe Flocken, welche allmählich krystallinisch werden. Der erhaltene Körper löste sich im Gegensatz zum Dichinoyltolazin sehr leicht in Alkohol und fiel auf Zusatz von Aether in gelblichen Flocken aus, welche jedoch durch ihr Aussehen bekundeten, dass sie nicht rein waren. Wir versuchten anfangs die Reinigung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether, was sich jedoch nicht als praktisch erwies, da trotz grosser Substanzverluste eine vollkommene Reinigung auf diese Weise nicht zu erzielen war. Beim Probiren anderer Lösungsmittel zeigte es sich, dass sein Verhalten zu Chloroform ein gutes Mittel zu seiner Reindarstellung darbot. Der Körper löst sich leicht und unter erheblicher Wärmeentwicklung im $CHCl_3$ auf und diese Lösung lässt bei freiwilligem Verdunsten lange schwefelgelbe Nadeln auskrystallisiren, welche nach wiederholtem Umlösen rein erhalten wurden. Die Krystalle enthielten Krystallchloroform, welches erst bei 160° vollständig entwich, wesshalb sie zum Zweck der Analyse bei dieser Temperatur getrocknet wurden. Letztere zeigte nun, dass sämmtliche Sauerstoffatome durch die Azinreste vertreten waren, dass mithin das Tritolazin des Benzols von der Formel $C_6[N_2C_7H_6]_3$ entstanden war, welchem die folgende sieben 6gliedrige Ringe enthaltende Structurformel zukommt:



Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.2206 g gaben 0.6175 g Kohlensäure und 0.1000 g Wasser.
II. 0.1940 » » 0.5430 » » » 0.0850 » »
III. 0.2001 » » 0.5595 » » » 0.0840 » »

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom gaben

IV. 0.1634 g 0.4545 g Kohlensäure und 0.05880 g Wasser.
V. 0.1760 g gaben 32 ccm Stickstoff bei 720 mm Luftdruck und eine Temperatur von 21° C.

Berechnet für $C_{27}H_{18}N_6$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	76.05	76.33	76.33	76.30	75.85	—
H	4.22	5.03	4.86	4.62	4.00	—
N	19.72	—	—	—	—	20.08

Man kann sich diese Verbindung wohl nur so constituirt denken, dass je drei benachbarte Sauerstoffpaare durch einen Azinrest ersetzt sind, wie es obige Structurformel zum Ausdruck bringt.

Der erwähnte Chloroformgehalt der Substanz scheint, wie die Gewichtsabnahme der lufttrockenen Krystalle bei 160° zeigte, ein Molekül zu betragen.

Ber. für $C_{27}H_{18}N_6 . CHCl_3$		Gefunden
CCl_3	21.89	23.15 pCt.
H		

Durch die Entstehung des soeben beschriebenen Körpers wird wohl hinreichend bewiesen, dass das Trichinoyl wirklich als das normale tertiäre Chinon des Benzols aufgefasst werden muss. Die leichte Bildung von Azinen aus binären und tertiären Chinonen charakterisirt dieselben gleichzeitig als Orthodiketone.

Das Trichinoyl erscheint alsdann als ein Derivat des Benzolhexahydrürs oder Hexamethylens $C_6H_{12} = (CH_2)_6$ und kann als Hexaketohexamethylen bezeichnet werden, die Rhodizonsäure als Derivat eines Benzoltetrahydrürs.

Das Benzoltritolazin, wie dieser Körper zu benennen ist, löst sich nicht in Wasser, verdünnten Alkalien und verdünnten Säuren, wenig in Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol und Chloroform. Die alkoholische Lösung lässt es nach dem Verdünnen mit Wasser allmählich in feinen gelben Nädelchen auskrystallisiren.

Es besitzt jedoch schwach basische Eigenschaften und löst sich in concentrirten Säuren unter Bildung von wenig beständigen Salzen. Versetzt man seine Lösung in alkoholischer Salzsäure mit Platinchlorid, so fällt ein gelbes flockiges Platindoppelsalz aus, welches durch Wasser sofort zersetzt wird, und nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des Azins liegt sehr hoch und war nicht bestimmbar. Es verträgt Temperaturen über 300° ohne Veränderung und schmilzt kurz vor beginnender Rothgluth unter Aufschäumen und Zersetzung.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Azins mit viel Salzsäure und dann mit Zinnchlorür, so fällt unter vollkommener Entfärbung der Flüssigkeit ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag aus, welcher das salzsaure Salz eines Reductionsproductes des Azins dar-

stellt. Derselbe wird durch Waschen mit Wasser unter Abspaltung von Salzsäure grün und oxydirt sich gleichzeitig ausserordentlich schnell zu dem ursprünglichen gelben Azinkörper.

Wir bestimmten durch Titration die Menge des zur Reduction verbrauchten $SnCl_2$, wodurch wir zu dem Resultate kamen, dass der Körper 4 Atome Wasserstoff aufgenommen hatte.

0.1475 g addirten 0.0015 g Wasserstoff anstatt der berechneten 0.0014 g.

Ber. für $C_{27}H_{22}N_6$	Gefunden
H = 4 Atome	H = 4.28

Der entstandene Körper besitzt daher die Formel $C_{27}H_{22}N_6$. Ueber die Stellung der addirten Wasserstoffatome im Molekül lässt sich nichts Bestimmtes sagen, da die Addition sowohl am Stickstoff allein, wie auch gleichzeitig am Benzolkern stattfinden könnte.

Wir sind nun noch auf einem anderen Wege zu dem Benzotritolazin gelangt.

Als wir nämlich das weiter oben erwähnte, in essigsaurer Lösung entstandene nicht krystallisirbare Einwirkungsproduct von Toluylendiamin auf Rhodizonsäure mit verdünnter Salpetersäure oxydirten, erhielten wir einen gelben Körper, der sich in Chloroform leicht auflöste und sich beim Verdunsten des Lösungsmittels in den langen schwefelgelben chloroformhaltigen Nadeln des Triazins abschied, welche die früher angegebenen Eigenschaften zeigten. In Betreff der Eigenschaften ist noch nachzutragen, dass das bei 160° getrocknete Azin beim Zerreiben ausserordentlich stark elektrisch wird, welche Eigenschaft auch dem von Nietzki und Benckiser dargestellten Leuconditolazin[1]) zukommt. Auch im übrigen Verhalten zeigen beide Körper eine grosse Aehnlichkeit, unterscheiden sich jedoch durch ihr ganz verschiedenes Verhalten gegen Phenylhydrazin. Während nämlich der Leukonsäure-Körper mit Letzterem sofort unter Bildung eines Phenylhydrazids[1]) sich intensiv roth färbt, wirkt das Benzotritolazin auf Letzteres nicht ein.

Zur Bestätigung der Identität beider auf verschiedenen Wegen dargestellten Benzotritolazine wurde mit dem auf dem zuletzt beschriebenen Wege Erhaltenen nochmals eine Verbrennung ausgeführt, welche folgende Zahlen lieferte:

0.2295 g gaben 0.6398 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.

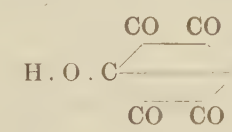
Ber. für die Formel $C_{27}H_{18}N_6$		Gefunden
C	76.05	75.93 pCt.
H	4.22	4.45 »
N	19.72	

[1]) Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. XIX, 776 und folgende Seiten

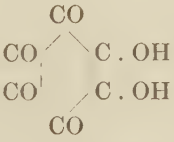
Durch diese Bildungsweise des Benzotritolazins, durch Oxydation des aus der Rhodizonsäure durch Condensation mit Toluylendiamin entstandenen schwarzen Körpers wird bewiesen, dass 3 Toluylendiaminreste in das Molekül der Rhodizonsäure eingetreten waren. Da derselbe schwarze Körper auch unter gleichen Bedingungen aus dem Monazin der Rhodizonsäure entsteht, so mussten, wenn man nicht etwa annehmen will, dass der Hydroxylsauerstoff vertreten wird, was wenig wahrscheinlich ist, die beiden übrigen Carbonylgruppen der Rhodizonsäure sich mit je einem Molekül des Diamins condensirt haben, wohl in der Art, dass nur je eine Amidogruppe in Reaction getreten war, etwa im Sinne der Formel:

$$C_6(OH)_2(N_2C_7H_6)(=N.C_7H_6.NH_2)_2.$$

Durch die Oxydation werden dann beide COH-Gruppen in Carbonyle übergeführt, welche jetzt auf die beiden freien Amidogruppen unter Bildung des Triazins reagiren. Ein solches Verhalten würde dafür sprechen, dass beide Carbonylgruppen in dem Dioxychinontolazin nicht mehr in der für die Azinreaction nothwendigen Orthostellung stehen, sondern dass ihnen die Parastellung zukommt. Nimmt man für die Rhodizonsäure die symmetrische Formel an:



so bleiben nach Ersatz zweier benachbarter Sauerstoffatome durch den Azinrest, zwei Carbonyl-Gruppen in Orthostellung übrig, und es ist nicht einzusehen, warum auf diese das Toluylendiamin nicht in gleicher Weise reagirt, wie auf die beiden anderen. Bei Annahme der benachbarten Formel:



findet ein Uebrigbleiben zweier in Parastellung stehender Carbonylgruppen dann statt, wenn die beiden mittleren C.O-Gruppen zunächst ersetzt werden. Die bis jetzt festgestellten Thatsachen genügen jedoch noch nicht, um die Frage nach der Constitution der Rhodizonsäure definitiv zu entscheiden. Da es Nietzki vor Kurzem gelungen ist, die Bildung der Krokonsäure aus der Rhodizonsäure aufzuklären[1]), bei welcher Reaction die relative Stellung der Hydroxyle beider Säuren

[1]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XX, 1617.

jedenfalls unverändert bleibt, so reducirt sich die Frage nach der Constitution der Rhodizonsäure auf diejenige nach der Structur der Krokonsäure, jedoch haben auch in dieser Frage die im hiesigen Laboratorium unternommenen Versuche noch keine Entscheidung ermöglicht.

Die im Vorhergehenden erwähnte Thatsache, dass in das Molekül der Rhodizonsäure, also des Dioxydichinoyls drei Toluylendiaminreste einzutreten vermögen, veranlasste mich zu untersuchen, wie sich die Parachinone gegen Orthodiamine verhalten würden. Hierbei stellte es sich heraus, dass letztere dann unter Bildung von Condensationsproducten in Reaction zu treten vermögen, wenn ausser den Chinongruppen noch Hydroxyle im Moleküle enthalten sind. Chloranil $C_6Cl_4O_2$ und Chinon $C_6H_4O_2$ wirken lediglich oxydirend auf Phenylen und Toluylendiamin, indem sie selbst zu den entsprechenden Hydrochinonen reducirt werden. Dagegen entstehen mit Tetraoxychinon $C_6(OH_4)O_2$, Diacetyl-Tetraoxychinon und Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH_2)O_2$ glatt gut charakterisirte Condensationsproducte, welche jedoch ihrem Verhalten nach sich von den eigentlichen Azinen deutlich unterscheiden. Die Untersuchung dieser Körper ist noch nicht abgeschlossen und sollen im Folgenden nur die bisher erlangten Resultate kurz angeführt werden.

Tetraoxychinon und Toluylendiamin [1. 2. 4].

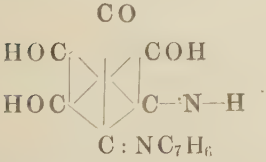
Tetraoxychinonnatrium wurde unter Zusatz der hinreichenden Menge verdünnter Salzsäure in kochendem Wasser gelöst, und die etwas erkaltete Flüssigkeit unter gutem Umrühren und Kühlen in eine kalte angesäuerte Lösung von Diaminsulfat allmählich zugegeben. Die Reagentien gelangten im molekularen Verhältniss zur Anwendung. Alsbald färbt sich die Lösung tief dunkelgrünbraun, ohne jedoch selbst bei längerem Stehen etwas abzuscheiden. Auf Zusatz von Natriumacetat fällt jedoch sogleich unter Entfärbung der Flüssigkeit ein anfangs flockiges grünlichgraues, sich jedoch fast momentan in mikroskopische pechschwarze Krystalle verwandelndes Pulver quantitativ aus. Es löst sich schon in verdünnten Mineralsäuren mit grünlichbrauner Farbe auf, und wird aus diesen Lösungen durch essigsaures Ammon aschenfrei und analysenrein erhalten. Ich versuchte die Krystalle zunächst bei 100° C. zu trocknen, machte jedoch dabei die interessante Beobachtung, dass sich die Substanz allmählich braun färbte und nach hinreichend langem Erwärmen vollkommen die Farbe und Eigenschaften des im Vorhergehenden beschriebenen, aus der Rhodizonsäure entstehenden Dioxychinontolazins annahmen. In der That erwies sich die Substanz jetzt bei näherer Untersuchung mit letzterem vollkommen identisch, was darauf hinwies, dass beim Trocknen eine

Oxydation stattgefunden hatte. Es gelang jedoch den Körper in einem Strom von reinem trocknen Wasserstoffgas bei 150° C. ohne Veränderung bis zu constantem Gewicht zu trocknen. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Azin des Tetraoxychinons stimmen.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_4$		Gefunden
C	60.47	59.97 pCt.
H	3.87	4.30 »

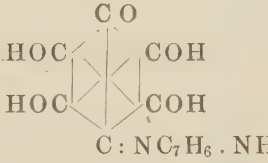
Die Eigenschaften des Körpers sprechen jedoch entschieden gegen seine Auffassung als wirkliches Azin. Er ist eine ziemlich starke Base und bildet besonders mit Schwefelsäure ein sehr charakteristisches, wahrscheinlich zweisäuriges Salz, welches sich aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasseranziehung in Gestalt grosser schwarzgrüner Blättchen abscheidet. Wie oben bereits erwähnt, löst sich der Körper schon in ganz verdünnten Mineralsäuren und auch in mässig starker Essigsäure unter Salzbildung leicht auf und die so entstehenden wahrscheinlich einsäurigen Salze scheinen durch Wasser nicht dissociirt zu werden. Ist das Tetraoxychinon, wie aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich ist, ein Parachinon, so muss aus der Thatsache, dass der Körper durch Oxydation an der Luft glatt in das Tolazin der Rhodizonsäure übergeht, in Verbindung mit dem Resultat der Analyse geschlossen werden, dass demselben folgende Structurformel I entspricht, dass derselbe also ein Anhydrit ist, welches aus dem Körper von der Structur II durch Anhydrisation der

I.



$C:NC_7H_6$

II.



$C:NC_7H_6 . NH_2$

freien Amidogruppe des Tolylendiaminrestes mit einer benachbarten Hydroxylgruppe des Benzolkernes entstanden gedacht werden kann. Es ist dieser Körper mit einem wirklichen Azin des Tetraoxychinons isomer und kann durch Oxydation unter Verlust zweier Wasserstoffatome in das entsprechende Azin der Rhodizonsäure übergehen.

Es wäre denkbar, dass ein solcher Körper bei der Salzbildung unter Aufnahme eines Wassermoleküls die Amidogruppe regenerirte. Es gelang jedoch nicht, durch Analyse der Salze diese Frage zu entscheiden, da die einsäurigen nicht krystallisirt zu erhalten sind, und das zweisäurige Sulfat sich nicht ohne partielle Zersetzung von der anhängenden Schwefelsäure trennen liess.

Das oben beschriebene Derivat des Tetraoxychinons bildet fast schwarze mikroskopische Krystalle, welche bei gewöhnlicher Tempe-

ratur und lufttrocken sich nicht verändern. In Lösung, namentlich in alkalischen und bei erhöhter Temperatur oxydirt es sich jedoch quantitativ zu dem Azin der Rhodizonsäure. Durch verdünnte Salpetersäure sowie durch Eisenchlorid geht es in das Dichinoyltolazin über, durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in das gleiche Reductionproduct wie das Azin der Rhodizonsäure, unterscheidet sich von Letzterem hauptsächlich durch seinen stärker basischen Charakter.

Es war nun von Interesse zu untersuchen, wie sich ein durch Säurereste ganz oder theilweise substituirtes Tetraoxychinon zu den Orthodiaminen verhalten würde. Ich versuchte daher zunächst, dass Tetraoxychinon zu acetyliren.

Diacetyltetraoxychinon $C_6O_2(OH)_2(OC_2H_3O)_2$.

Tetraoxychinon lässt sich leicht acetyliren, wenn man sein feingepulvertes Natriumsalz mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade digerirt, noch einfacher, indem man dasselbe mit Acetylchlorid in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden stehen lässt, wobei möglichst feine Vertheilung wesentlich ist. In beiden Fällen entsteht nur ein Diacetylderivat. Zur Reinigung giesst man die Reactionsmasse langsam in kaltes Wasser, filtrirt die gelbe Krystallmasse ab, und wäscht mit Wasser, dem man ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, aus. Um analysenreines Material zu erhalten, kann man dasselbe aus Aether umkrystallisiren. Die Verbrennung des bei 100° getrockneten Präparates gab Zahlen, welche auf ein Diacetylderivat stimmen.

Berechnet für $C_{10}H_8O_8$		Gefunden
C	46.87	46.49 pCt.
H	3.12	3.57 »

Das Diacetyltetraoxychinon bildet schöne glänzende goldgelbe Blättchen, es löst sich spurenweise in Wasser, unter Rothfärbung der Lösung, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht unter Salzbildung in essigsauren und kohlensauren Alkalien und in verdünnter Ammonflüssigkeit mit prachtvoll purpurvioletter Farbe. Beim Kochen dieser Salzlösungen, selbst der in essigsaurem Alkali tritt allmählich Verseifung ein, indem Tetraoxychinonnatrium sich abscheidet, dasselbe geschieht momentan schon in der Kälte durch die freien Alkalien.

Wird die kalt bereitete Lösung in Natriumacetat mit diesem Salz gesättigt, so krystallisirt ein Natriumsalz des Diacetylderivates in prächtig rothen, dem chloranilsauren Natrium täuschend ähnlichen Prismen aus. Ebenso kann das Kaliumsalz erhalten werden. Beide Salze sind jedoch im Gegensatze zu den Chloranilaten sehr leicht löslich in Wasser. Durch Chlorbaryum fällt ein violettrothes, schuppig

krystallinisches Baryumsalz aus. Bei dem Versuche, dasselbe zum Zweck der Analyse bei 100° C. zu trocknen, zersetzte es sich vollständig unter Verlust von Essigsäure und hinterliess Tetraoxychinonbaryum, welches sich theilweise gleich weiter zu rhodizonsaurem Salze oxydirte. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gab es Zahlen, welche in die Mitte zwischen einem Salze mit einem ba und einem Salze mit 2 ba fallen (ba = 68.5). Die Umstände, unter welchen ein Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten ist, gelang es bisjetzt noch nicht festzustellen. Sämmtliche Salze werden durch Salzsäure unter Abscheidung der schönen gelben Blättchen des freien Diacetylderivats zerlegt.

Das Diacetyltetraoxychinon condensirt sich mit Toluylendiamin im molekularen Verhältnisse, ebenso konnte ich feststellen, dass sich die Chloranilsäure in dieser Beziehung vollkommen analog verhält. Dies sowohl, wie die Aehnlichkeit der beiderseitigen Salze spricht dafür, dass beide Körper analog zusammengesetzt sind, dass also die Acetylgruppen des Acetyltetraoxychinons die gleiche Stellung haben, wie die Chloratome der Chloranilsäure. Da Letztere zweifellos ein Parachinon ist, so ist diese Stellung der Chinongruppen auch für das Tetraoxychinon wahrscheinlich. Die Untersuchung dieser Condensationsproducte ist jedoch noch nicht abgeschlossen und sollen die Resultate später a. a. O. mitgetheilt werden.

II. Theil.

Ueber Chinondioxim und seine Derivate.

Nietzki hatte vor einiger Zeit beobachtet[1]), dass bei der Einwirkung von Salzsäurehydroxylamin auf Hydrochinon in saurer Lösung in geringen Mengen ein farbloser krystallinischer Körper auftrat, welcher zwar mit dem sogenannten Nitrosophenol von Baeyer und Caro[2]), das jetzt nach den Untersuchungen von Goldschmidt[3]) als Chinonmonoxim von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} O \\ N-O-H \end{matrix}$ aufgefasst werden muss, grosse Aehnlichkeit zeigte, sich jedoch durch einige Eigenschaften, insbesondere durch einen auffallend hochliegenden Zersetzungspunkt, von demselben deutlich unterschied. Da es ihm damals aus Mangel an Zeit nicht möglich war, den Körper in einer zur weiteren Untersuchung genügenden Menge und Reinheit darzustellen, veranlasste er mich zu dem Versuch, die Bedingungen der Entstehung des Körpers festzustellen, was mir auch nach mehrfachen fehlgeschlagenen Versuchen gelang.

Es zeigte sich, dass die Ausbeute wesentlich abhängt von der relativen Menge der angewandten Reagentien, und zwar insofern, dass erstens ein ziemlicher Ueberschuss von Salzsäurehydroxylamin nöthig ist, zweitens, dass die Lösung nur schwach sauer sein darf, da bei Gegenwart von viel freier Salzsäure die Reaction wesentlich anders verläuft. Es bildet sich dann als Hauptproduct ein in Wasser ganz unlöslicher, braun gefärbter krystallinischer Körper, welcher sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe löst und durch Säuren, selbst Kohlensäure unverändert in Gestalt eines voluminösen flockigen gelbbraunen Niederschlages ausgefällt wird. Es ist uns jedoch bis jetzt nicht gelungen, seine Natur festzustellen.

Zur Darstellung des farblosen Körpers erwies sich folgendes Verfahren als vortheilhaft. Ein Molekül Hydrochinon wurde in der eben hinreichenden Menge lauwarmem Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert, und eine gesättigte wässrige Lösung von 3 Molekülen

[1]) R. Nietzki, Privatmittheilung.
[2]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. VII, 807.
[3]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XVII, 213.

salzsaurem Hydroxylamin nach dem Erkalten hinzugesetzt. Zunächst tritt gar keine Veränderung ein: erst nach einigen Stunden beginnt sich die Lösung bräunlich zu färben und scheidet kleine gelbe Nadeln des gesuchten Körpers aus, welche schliesslich die sich immer dunkler färbende Flüssigkeit breiartig erstarren machen. Sobald sich die Menge der Krystalle nicht mehr vergrösserte, wurde abfiltrirt. Da sich die Substanz in Alkalien und Ammoniak leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit löste, und daraus durch Säuren wieder abgeschieden wurde, so versuchten wir zunächst die Reinigung auf diesem Wege, was sich jedoch nicht als vortheilhaft erwies, indem der Körper beim Ansäuern grösstentheils gelöst blieb und die abgeschiedenen Krystalle nicht rein waren. Dagegen machten wir bald die Erfahrung, dass sich der Körper mit Aether, worin er allerdings etwas schwer löslich ist, ziemlich vollständig ausschütteln liess. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Thierkohle, Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und nochmaliges Ausschütteln mit Aether, erhielten wir eine nur mehr wenig gefärbte ätherische Lösung. Der überschüssige Aether wurde abdestillirt und die hinreichend concentrirte Lösung der allmählichen Verdunstung überlassen, wobei sich grosse sternförmig gruppirte, bräunlich gelbe Prismen abschieden. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle wurden nochmals in gleicher Weise umkrystallisirt, wobei wir dieselben fast farblos mit einem Stich ins Gelbe erhielten. Der Körper wurde zum Zweck der Analyse bei 100° getrocknet und gab folgende Zahlen:

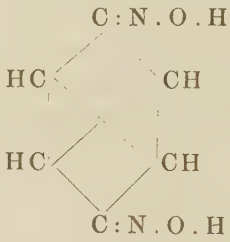
	Ber. für $C_6H_6N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	52.17	51.85	51.70	52.32	—	pCt.
H	4.34	5.05	4.62	4.73	—	»
N	20.29	—	—	—	20.49	»

Der Körper hatte mithin die empirische Zusammensetzung $C_6H_6N_2O_2$.

Zur Feststellung seiner Natur und Constitution suchten wir denselben in bekannte Benzolderivate überzuführen, und zwar führte uns bereits sein Verhalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zur richtigen Ansicht hierüber. Wurde der Körper mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür unter Zusatz von metallischem Zinn gekocht, so lösten sich die Krystalle allmählich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff entzinnt, nach dem Eindampfen grosse blättrige Krystalle eines salzsauren Salzes abschied. Dasselbe erwies sich durch seine Eigenschaften als salzsaures Paraphenylendiamin.

Es gab mit Fe_2Cl_6 glatt Chinon und wurde ferner noch durch die Indophenol-, Indamin- und Saffranin-Reaction identificirt. Diese Thatsache brachte uns im Verein mit dem oben angeführten analyti-

schen Resultate auf die durch das weitere Studium des Körpers bestätigte Vermuthung, dass hier das bereits von verschiedenen Forschern vergeblich gesuchte Chinondioxim $C_6H_4(N.O.H)_2$



vorlag.

Die Zahl der wiederholt gemachten Beobachtungen, dass Hydroxylamin in saurer Lösung einen oxydirenden Einfluss ausübt, dass z. B. Krokonsäure in das Pentoxim der Leuconsäure[1]), Anthranol in das Oxim des Anthrachinons[2]), Hexaoxybenzol in Tetraoxychinon[3]) verwandelt werden, wird durch die von uns gemachte Beobachtung um ein Beispiel vermehrt. Die Bildung des Dioxims aus Hydrochinon durch Einwirkung von Hydroxylamin lässt sich nur so erklären, dass das Letztere zunächst oxydirend gewirkt und Chinon gebildet hatte, welches sich dann weiter mit dem überschüssigen Hydroxylamin umgesetzt hatte. Da jedoch H. Goldschmidt[4]) bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon in saurer Lösung nur die Bildung von Chinonmonoxim beobachtet hatte, während dasselbe bei der Behandlung mit alkalischem Hydroxylamin sogar zu Hydrochinon[5]) reducirt wurde, so schien es uns denkbar, dass das Chinon nur im Entstehungszustande zur Bildung des Dioxims befähigt sei.

Der Versuch hat jedoch ergeben, dass sich das Dioxim aus Chinon sehr leicht in beliebiger Menge erhalten lässt. Vermischt man eine lauwarm gesättigte wässrige Chinonlösung nach dem Erkalten mit 2 Molekülen Salzsäure-Hydroxylamin und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, so färbt sich die Lösung rasch dunkel und beginnt nach einigen Stunden die gelben Nadeln des Dioxims abzuscheiden, deren Menge sich allmählich vermehrt. Dass H. Goldschmidt bei seinen schönen Versuchen über die Einwirkung des Hydroxylamins auf Chinone den Körper nicht erhielt, ist wohl nur dem Umstand zuzuschreiben, dass er meist in warmer alkoholischer Lösung, also unter

[1]) Nietzki und Benckiser, diese Berichte XIX, 305.
[2]) E. v. Meyer, Journ. für prakt. Chem. 29 (II), 494.
[3]) Vergleiche den Theil I der vorliegenden Arbeit.
[4]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XVII, 213.
[5]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. X, 1654.

ganz anderen Bedingungen gearbeitet hat. Wie nach den gemachten Erfahrungen kaum anders zu erwarten war, konnten wir das Dioxim auch aus Nitrosophenol und zwar in überraschend glatter Weise und quantitativer Ausbeute erhalten. Man hat nur nöthig, das Nitrosophenol mit Wasser angerührt, mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat zu versetzen. Nach einigen Tagen ist alles Nitrosophenol verschwunden und an seiner Stelle hat sich ein dicker Krystallbrei schöner hellgelber Nadeln des Dioxims ausgeschieden.

Konnte über die Natur der Substanz nach dem Vorhergehenden noch irgend ein Zweifel herrschen, so wird derselbe durch die zuletzt angeführte Thatsache wohl vollkommen beseitigt. Wir haben demnach das erste bis vor Kurzem bekannte Beispiel der glatten Bildung eines Parachinondioxims. Inzwischen ist bereits ein weiteres Glied hinzugekommen, nämlich das von Sutkowski[1]) dargestellte Paraxylochinondioxim, $C_6H_2(CH_3)_2[N(OH)]_2$, und ganz kürzlich ist es H. Goldschmidt und J. Strauss[2]) gelungen zu zeigen, dass sowohl das sogenannte Dinitrosoresorcin als auch das Di-Nitrosoorcin als Benzodichinoyldioxim resp. Toludichinoyldioxim aufzufassen sind, indem sie beide Körper verhältnissmässig leicht in Tetroxime überführen konnten.

Es zeigt sich demnach, dass die von Ceresole[3]) aufgestellte Regel, wonach nur Orthodiketone Dioxime zu bilden im Stande seien, auch hier nicht zutrifft.

Eigenschaften des Chinondioxims.

Das Chinondioxim bildet aus wässriger Lösung abgeschieden schöne Nadeln von hellgelber Farbe, welche bisweilen die Länge mehrerer Centimeter erreichen und Krystallwasser enthalten, welches sie beim Trocknen über Schwefelsäure und bei 100° verlieren. Sie nehmen dabei eine weissgraue Färbung an. Aus wasserhaltigem Aether schiesst es in grossen zu Gruppen vereinigten vierseitigen Prismen an, während aus wasserfreiem Aether sich kleine körnige fast farblose Krystalle abscheiden. Es löst sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, weniger leicht in Aether, kaum in Benzol zu nur wenig gelblich gefärbten Lösungen. Die wässrige und alkoholische Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen, was durch Zusatz einer kleinen Menge von salzsaurem Hydroxylamin verhindert wird. In verdünnten Alkalien und Ammoniak löst es sich mit intensiver rein gelber Farbe ähnlich der des Ferridcyankaliums und wird durch

[1]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XX, Heft 6.
[2]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XX, 1607.
[3]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XVII, 813.

Kohlensäure daraus grösstentheils wieder ausgefällt. Es schmilzt nicht und zersetzt sich erst gegen 240° unter Braunfärbung und Verkohlung. Durch alkoholische Kalilauge entsteht ein in grossen Tafeln krystallisirendes leicht lösliches schön gelbes Kalisalz [1]).

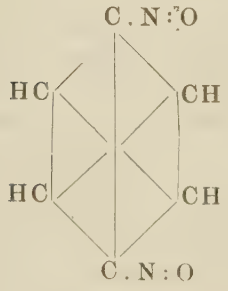
Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Dioxim.

Versetzt man seine gelbgefärbte alkalische Lösung tropfenweise mit einer concentrirten kalten alkalischen Lösung von Ferridcyankalium, so fällt sofort ein goldgelber flockig krystallinischer dem Bleichromat ähnlicher Niederschlag aus. Derselbe erwies sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als fast unlöslich und wir konnten ihn daher nicht umkrystallisiren, weshalb wir eine aus ganz reinem Material dargestellte Probe nach gutem Auswaschen und Trocknen bei 100° zur Analyse verwandten. Diese führte zu der Formel $C_6H_4N_2O_2$, welche sich von der des Dioxims durch ein Minus von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet.

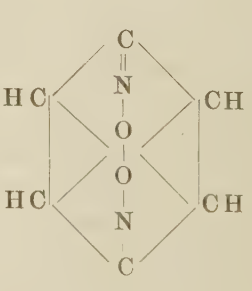
	Berechnet für $C_6H_4N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	52.95	52.47	52.64	—	pCt.
H	2.94	3.22	3.07	—	»
N	20.58	—	—	20.24	»

Aus der Alkaliunlöslichkeit des Körpers folgt, dass der Wasserstoff der Hydroxyle entfernt worden war. Die Oxydation des Chinondioxims verläuft demnach in derselben Weise, wie Ilinski [2]) es bei dem von Goldschmidt und Schmidt [3]) dargestellten β-Naphtochinondioxim beobachtete und es mussten entweder die Sauerstoffatome oder die Kohlenstoffatome mit einander in directe Verbindung getreten sein im Sinne folgender beiden Formeln:

I.



II.



[1]) A. L. Guiterman, Privatmittheilung.
[2]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XIX, 3497.
[3]) Berichte d. D. chem. Gesellsch. XVII, 2060.

Formel I würde das Schema eines wahren Paradinitrosobenzols sein.

Formel II würde eine Gruppirung voraussetzen, ähnlich der von Graebe in den Chinonen angenommenen. Die weiter unten angeführten Eigenschaften scheinen mir besser mit dem Schema II zu harmoniren. Wie bereits erwähnt, konnten wir kein geeignetes Lösungsmittel für den Körper ausfindig machen. Am leichtesten löste er sich, jedoch immer noch in sehr geringer Menge, in Eisessig. Mit Wasserdämpfen ist er spurenweise flüchtig und zeigt einen eigenthümlichen, zugleich an Chinon und Jodoform erinnernden Geruch. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt, während der Rest verkohlt, bei raschem Erhitzen verpufft die Substanz wie Schiesspulver. Kocht man ihn mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, so löst er sich allmählich unter starker Stickgasentwicklung auf und nach dem Erkalten scheiden sich die langen gelben Nadeln des Dioxims aus.

Erwärmt man das Chinondioxim oder das Paradinitrosobenzol mit starker rauchender Salpetersäure gelinde auf dem Wasserbade, so geht es unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fällt Paradinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ in quantitativer Ausbeute als hellgelber Niederschlag aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sogleich den richtigen Schmelzpunkt 171 zeigte und durch Reduction mit Salzsäure und Zinn in Paraphenylendiamin übergeführt wurde. Da bei directer Nitrirung von Benzol der Parakörper nur in sehr geringer Menge entsteht, so erweist sich die Darstellung aus Chinondioxim jedenfalls weit vortheilhafter, da Hydroxylamin und Nitrosophenol jetzt zu den leichtest zugänglichen Körpern gehören. Der im Vorhergehenden beschriebene stufenweise Uebergang vom Hydrochinon zum Chinon, Chinonmonoxim und Chinondioxim spricht für die Richtigkeit der Auffassung Goldschmidt's von der Constitution des Nitrosophenols und seiner Homologen als Isonitroso-Verbindungen und zwar im Besondern als Chinonmonoxime. Fasst man das Chinonmonoxim als Paranitrosophenol auf, so ist die glatte Ueberführung in einen Körper, welchem mit Rücksicht auf seine Eigenschaften und Umwandlungen die Structurformel $C_6H_4(N.O.H)_2$ zugeschrieben werden muss, kaum zu erklären, während es bei der Annahme der Oximidoformel auffallen würde, wenn das Monoxim nicht weiter auf Hydroxylamin reagirte.

Die leichte Bildung des Dioxims des gewöhnlichen Chinons drängte zu der Annahme, dass es bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen gelingen müsse, auch die homologen Parachinone in Dioxime überzuführen. Da ich an der Fortsetzung der Untersuchung durch anderweitige Arbeiten gehindert bin, hat Hr. A. L. Guiterman

dieselbe im hiesigen Laboratorium weitergeführt und bereits für das Nitrosoorthokresol die Entstehung eines Dioxims und Paradinitrosotoluols feststellen können.

Zum Schlusse möchte ich die in den beiden vorliegenden Abhandlungen mitgetheilten Beobachtungen nochmals kurz im Zusammenhange darstellen und zwar unter I. die Resultate der Einwirkung von Hydroxylamin und Orthodiamidotoluol auf secundäre und tertiäre Chinone und II. Resultate der Untersuchung des Parachinondioxims.

I.

a. Hydroxylamin in saurer Lösung bildet im Gegensatz zur Krokonsäure und Leuconsäure, mit Tetraoxychinon $C_6O_2(O.H)_4$, Rhodizonsäure $C_6O_4(O.H)_2$ und Trichinoyl C_6O_6 unter übrigens analogen Versuchsbedingungen keine Oxime.

b. Einwirkung von Orthodiamidotoluol.

1. Trichinoyl C_6O_6 reagirt in wässeriger oder alkoholischer Lösung sehr heftig, jedoch sehr wenig glatt.

2. Die salzsaure Lösung der Rhodizonsäure oder eines Salzes derselben geben mit ein Molekül Orthodiamin glatt das Dioxychinontolazin $C_6(O.H)_2O_2(N_2C_7C_6)$, während in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung der Körper $C_6(O.H)_2(N_2C_7H_6)(N_2C_7H_8)$ entsteht.

3. Das Dioxychinontolazin wird durch gemässigte Oxydation glatt in das Dichinoyltolazin $C_6O_4(N_2C_7H_6)$ übergeführt, welches sich mit Diamin weiter zu Benzotritolazin $C_6(N_2C_7H_6)_3$ condensiren lässt.

4. Der sub 2 erwähnte Körper $C_6(OH)_2(N_2C_7H_6)N_2C_7H_8)$ geht durch verdünnte HNO_3 ebenfalls in das Benzotritolazin über.

5. Das Benzotritolazin addirt durch $SnCl_2 + HCl$ 4 Atome Wasserstoff, und das entstandene Hydrür oxydirt sich an der Luft wieder zum Triazin.

6. Parachinone, zu denen wahrscheinlich auch das Tetraoxychinon zu zählen ist, geben mit Orthodiaminen dann Condensationsproducte, wenn neben den Chinongruppen im Benzolkerne Hydroxylgruppen enthalten sind. Chloranil und Chinon wirken lediglich oxydirend, während Tetraoxychinon, sein Diacetylderivat und die Chloranilsäure gut charakterisirte Condensationsproducte bilden, welche jedoch nicht als Azine aufzufassen sind.

II.

1. Hydrochinon $C_6H_4(\overset{1.\ 4}{OH_2})$ wird durch Hydroxylamin in saurer Lösung zunächst zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt.

2. Chinon bildet mit überschüssigem Hydroxylamin das Chinondioxim $C_6H_4(N.O.H)_2$.

3. Chinonmonoxim $C_6H_4O(N.O.H)$ bildet unter gleichen Bedingungen ebenfalls Dioxim, wodurch seine frühere Auffassung als Paranitrosophenol $C_6H_4(OH)(NO)$ hinfällig wird.

4. Chinondioxim geht durch Reduction mit $SnCl_2 + HCl$ in Paraphenylendiamin $= C_6H_4(NH_2)_2$ über, durch alkalisches Ferridcyankalium entsteht Paradinitrosobenzol $= C_6H_4(NO)_2$ und durch rauchende HNO_3 bei gelinder Wärme aus Chinondioxim und Dinitrosobenzol das Paradinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$.